

(19)日本国特許庁（J P）

(12) 公 開 特 許 公 報（A）

(11)特許出願公開番号
特開2001－114986
（P2001－114986A）

(43)公開日 平成13年4月24日(2001. 4. 24)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームコード*(参考) |
|--------------------------|------|---------------|-------------|
| C 0 8 L 63/00 | | C 0 8 L 63/00 | A 4 J 0 0 2 |
| 95/00 | | 95/00 | 4 M 1 0 9 |
| H 0 1 L 23/29 | | H 0 1 L 23/30 | R |
| 23/31 | | | |

審査請求 未請求 請求項の数2 O L （全 8 頁）

| | | | |
|----------|---------------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平11－295040 | (71)出願人 | 000006644 新日鐵化学株式会社 東京都品川区西五反田七丁目21番11号 |
| (22)出願日 | 平成11年10月18日(1999. 10. 18) | (72)発明者 | 矢野 博之 千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株 式会社電子材料開発センター内 |
| | | (72)発明者 | 梶 正史 千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株 式会社電子材料開発センター内 |
| | | (74)代理人 | 100082739 弁理士 成瀬 勝夫 （外2名） |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物およびその硬化物

(57)【要約】

【課題】 ハロゲン系難燃剤やアンチモン化合物を含まなくても、難燃性に優れると共に、成形性、機械的強度、耐熱性、低吸湿性、半田リフロー性等に優れた硬化物を与え、電子部品封止用等に適したエポキシ樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 エポキシ樹脂、硬化剤を含有するエポキシ樹脂組成物において、軟化点が10～250℃、窒素気流下で700℃まで昇温したときの残炭率が10wt％以上であり、¹³C-核磁気共鳴スペクトルにおける芳香族指数（f a）が0.85以上である多環芳香族化合物、ピッチ、芳香族系樹脂等の多環芳香族系物質を、難燃剤としてエポキシ樹脂100重量部に対して1～100重量部含有するエポキシ樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤を含有するエポキシ樹脂組成物において、軟化点が10～250℃、窒素気流下で700℃まで昇温したときの残炭率が10wt%以上であり、¹³C-核磁気共鳴スペクトルにおける芳香族指数(fa)が0.85以上である多環芳香族系物質を、難燃剤としてエポキシ樹脂100重量部に対して1～100重量部含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載のエポキシ樹脂組成物を硬化して得られる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハロゲン系難燃剤、アンチモン化合物を含まなくても、難燃性に優れると共に、速硬化性、流動性等の成形性に優れ、かつ機械的強度、耐熱性、低吸湿性、半田リフロー性等に優れた硬化物を与えるエポキシ樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂を主剤とする樹脂組成物は、注型、封止、積層板等の電気・電子分野に広く使用されている。この電気・電子分野に使用されるエポキシ樹脂組成物は、火災に対する安全性確保の観点から、世界各国において難燃性に関する規格が定められており、この難燃規格を満足するために、多種多様の難燃剤が使用されている。

【0003】特に、半導体の分野においては、プリント基板への部品の実装の方法として、従来のピン挿入方式から表面実装方式への移行が進展しているため、特に半田リフロー性に優れた電子部品封止用材料、プリント基板用材料が望まれている。すなわち、表面実装方式においては、パッケージ全体、プリント基板全体が半田温度まで加熱されるため、熱衝撃によるパッケージクラック、プリント基板の信頼性不良が大きな問題点となってきた。更に、近年、半導体素子の高集積化、素子サイズ的大型化、配線幅の微細化も急速に進展しており、これらの問題が一層深刻化してきている。

【0004】とりわけ、電子材料用途のエポキシ樹脂組成物においては、難燃規格を満足し、しかも機械的強度、耐熱性、低吸湿性、半田リフロー性等の物性面に優れていることから、従来から臭素系難燃剤又は臭素系難燃剤と三酸化アンチモンの組み合わせが、難燃剤として大部分に用いられている。しかし、昨今は、環境、安全面、更には材料としての信頼性向上の観点から、ハロゲン系難燃剤およびアンチモン化合物を用いない難燃化の手法、すなわち難燃剤が望まれている。

【0005】ハロゲン系難燃剤やアンチモン化合物を用いない難燃化の手法としては、例えば特開平10-279813に記載されているように、水酸化アルミニウ

ム、水酸化マグネシウムなどの水和金属化合物を用いる方法があるが、この方法では難燃規格を満足するためには水和金属化合物の添加量を多くしなければならず、半田リフロー性、耐湿信頼性などの物性の低下を招きやすい。また、その他の方法としては、例えば特開平9-235449に記載されているように、有機リン酸エステル類を用いる方法があるが、この方法でも難燃規格を満足するためには添加量を多くしなければならず、半田リフロー性、耐湿信頼性などの物性の低下、揮発性にともなう金型汚れ、ホスフィンガスなどの有害ガスの発生などの問題点がある。また、シリコン化合物を用いる方法においても、難燃規格を満足するためには添加量を多くしなければならず、半田リフロー性、耐湿信頼性などの物性の低下の問題点がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的はハロゲン系難燃剤やアンチモン化合物を含まなくても、エポキシ樹脂組成物としての難燃性に優れると共に、速硬化性、流動性等の成形性に優れ、かつ機械的強度、耐熱性、低吸湿性、半田リフロー性等に優れた硬化物を与え、特に表面実装型の半導体素子等の電子部品封止用、プリント基板用等のエポキシ樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点に鑑み鋭意検討した結果、軟化点、窒素気流下で700℃まで昇温したときの残炭率、¹³C-核磁気共鳴スペクトルにおける芳香族指数(fa)が特定の範囲にある多環芳香族系物質を、難燃剤としてエポキシ樹脂組成物に特定の割合で含有させることにより、上記目的を達成し得ることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、(A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤を含有するエポキシ樹脂組成物において、軟化点が10～250℃、窒素気流下で700℃まで昇温したときの残炭率が10wt%以上であり、¹³C-核磁気共鳴スペクトルにおける芳香族指数(fa)が0.85以上である多環芳香族系物質を、難燃剤としてエポキシ樹脂100重量部に対して1～100重量部含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物並びにこのエポキシ樹脂組成物を硬化して得られる硬化物である。

【0009】本発明のエポキシ樹脂組成物は、(A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤を含有するものであるが、難燃剤として含有する多環芳香族系物質を含有する。この多環芳香族系物質は、軟化点が10～250℃、窒素気流下で700℃まで昇温したときの残炭率が10wt%以上であり、¹³C-核磁気共鳴スペクトルにおける芳香族指数(fa)が0.85以上である必要があり、これは単一化合物、混合物又は樹脂状物であることができる。

【0010】本発明の難燃剤として使用される多環芳香

族系物質（以下、本難燃剤ともいう）には上記軟化点等の要件を満たすものであれば、制限はないが、高分子量の多環芳香族炭化水素、高分子量のヘテロ複素多環芳香族化合物、あるいはこれらのアルキル、ヒドロキシ置換体等を主とする高沸点物又は蒸留残さ、あるいはこれらと架橋剤とから得られる樹脂、オリゴマー等が挙げられる。好適には、コールタールや石炭液化油等の石炭系重質油や蒸留残さであるピッチ類、ナフタレン等の縮合多環炭化水素類を触媒を用いて重縮合させて得られる合成ピッチ、石油系改質油の重質油や蒸留残さ、例えばアスファルト類などのほか、多環芳香族化合物と架橋剤とから得られる多環芳香族樹脂又はオリゴマーなどがある。

【0011】本難燃剤は、芳香族炭化水素又は芳香族炭化水素を主とするもの又はこれを原料とするものであることが好ましいが、芳香環内に窒素、酸素、硫黄などのヘテロ原子を含んでいる場合も含む。また、ピッチ等の蒸留残さのような混合物であるときは、芳香族化合物以外の成分が混入したり、ヘテロ環化合物が混入したりすることがある。

【0012】ピッチ類は、石炭を乾留するときに発生するコールタールを、例えば300～370℃で蒸留したときの残さとして、更にはこの残さを特定の条件で蒸留、あるいは溶剤分離法や遠心沈降法により溶剤不溶分などの特定成分を除去、あるいは熱処理やその他の処理を施すことなどにより製造される。石油系重質油は、原油を蒸留、精製して、ナフサ、ガソリン、灯油、軽油などの成分を取り除いたときの残さとして、更にはこの残さ又は留分を特定の条件で蒸留や改質その他の処理を施すことなどにより製造される。多環芳香族樹脂又はオリゴマーとしては、ナフタレン、アントラセン、ピレン等の多環芳香族系物質を、p-キシレングリコール、あるいはホルムアルデヒドなどの架橋剤を用いてオリゴマー化することなどにより製造される。例えば、ピレンなどの多環芳香族化合物過剰の条件下においてp-キシレングリコールを仕込み、p-トルエンスルホン酸等の酸触媒の存在下に、10～250℃、好ましくは、100～200℃の範囲で1～10時間反応させる方法が挙げられる。反応終了後は、必要に応じて水洗等の方法で触媒を除去することにより、目的の物質を得ることができる。多環芳香族オリゴマーの分子量は、上記多環芳香族化合物と上記架橋剤を反応させる際の両者のモル比を変えることにより容易に調整できる。すなわち、多環芳香族化合物に対する架橋剤のモル比が大きいほど、得られた多環芳香族オリゴマーの軟化点および粘度が高くなる。また、上記モル比が小さいほど、多環芳香族オリゴマーの粘度が低下するが、合成時の未反応多環芳香族化合物が多くなり、樹脂の生産効率が低下する。上記モル比は、実用上2モル以下でなければならず、好ましくは、0.2～0.7モルの範囲である。0.2モルより少ないと未反応多環芳香族化合物が多くなり、工業上好

ましくない。

【0013】本難燃剤の、軟化点の範囲は10～250℃、好ましくは30～150℃である。軟化点がこれより低いものは、一般的に低分子量であり、燃焼時に分解して可燃性物質を生成しやすいため、難燃性に優れたエポキシ樹脂組成物、および硬化物を与えることができない。一方、軟化点がこれより高いものは、一般的に高分子量であり、例えば電子部品封止用のエポキシ樹脂組成物に使用した場合、エポキシ樹脂組成物としての粘度が上昇するため、無機充填材の充填率を高くできず、半田リフロー性に優れた硬化物を与えることができない。また例えば、プリント基板用のエポキシ樹脂組成物に使用した場合、エポキシ樹脂組成物中での分散性が低下するため、作業性の低下を招くとともに、難燃性に優れたエポキシ樹脂組成物、および硬化物を与えることができない。

【0014】本難燃剤の、窒素気流下で700℃まで昇温したときの残炭率の範囲は10wt%以上、好ましくは15wt%以上である。残炭率がこれより低いものは、一般的に低分子量であり、燃焼時に分解して可燃性物質を生成しやすいため、難燃性に優れたエポキシ樹脂組成物、および硬化物を与えることができない。

【0015】本難燃剤の¹³C-核磁気共鳴スペクトルにおける芳香族指数の範囲は0.85以上、好ましくは0.90以上である。芳香族指数がこれより低いものは、一般的に脂肪族側鎖の割合が高く、燃焼時に分解して可燃性物質を生成しやすいため、難燃性に優れたエポキシ樹脂組成物、および硬化物を与えることができない。

【0016】本発明のエポキシ樹脂組成物中、難燃剤として使用される本難燃剤の含有量は、エポキシ樹脂100重量部に対して、1～100重量部であり、好ましくは2～20重量部の範囲である。これより少ないとエポキシ樹脂組成物としての難燃性の改良効果が小さく、これより多いと硬化性の低下、機械的強度、耐熱性等の物性の低下、硬化成形物表面へのにじみ等の成形性の低下を招く。難燃剤としては、上記本難燃剤のみであっても、他の難燃剤と組合せて使用してもよいが、難燃剤成分の全部又は主たる難燃剤成分であることが好ましく、またハロゲン系難燃剤及びアンチモン系難燃助剤は使用されないことが好ましい。本難燃剤として使用される多環芳香族系物質は、おのおの単独で用いてもよいし、混合使用してもよい。なお、本難燃剤が樹脂又はオリゴマー等である場合は、難燃剤としての作用の他に、他の機能を奏することもあるが、組成物中において主たる難燃機能を果たすという意味に理解される。

【0017】本発明のエポキシ樹脂組成物に用いられる(A)エポキシ樹脂は、特に限定されるものではなく、分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂を使用することができる。例を挙げれば、ビスフェノール

A、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フルオレンビスフェノール、4, 4'-ビフェノール、2, 2'-ビフェノール、ハイドロキノン、レゾルシン等の2価のフェノール類、あるいは、トリス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールノボラック等の3価以上のフェノール類から誘導されるグルシジルエーテル化物等があるが、 α -クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、アラルキル型エポキシ樹脂が好適に使用される。これらのエポキシ樹脂は、1種又は2種以上を混合して用いることができる。

【0018】 α -クレゾールノボラック型エポキシ樹脂は、メチレン基構造を有するものであり、 α -クレゾールをホルムアルデヒドを架橋剤として反応させることにより多価フェノール樹脂を得、その多価フェノール樹脂をエピクロルヒドリンと反応させることにより製造される。また、アラルキル型エポキシ樹脂は、アラルキル型多価フェノール樹脂をエピクロルヒドリンと反応させることにより製造される。アラルキル型多価フェノール樹脂は、アルキル置換又は未置換のベンゼン環、あるいはナフタレン環を有するフェノール性水酸基含有化合物を、特定の芳香族架橋剤と反応させることにより得られる。フェノール性水酸基含有化合物としては、例えば、フェノール、 α -クレゾール、 m -クレゾール、 p -クレゾール、エチルフェノール類、イソプロピルフェノール類、ターシャリーブチルフェノール、フェニルフェノール類、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン等のベンゼン環含有化合物、又は、1-ナフトール、2-ナフトール、ナフタレンジオール類等のナフタレン環含有化合物がある。

【0019】(A)エポキシ樹脂の好ましい軟化点範囲は50℃から120℃の範囲であり、更に好ましい軟化点範囲は60℃から100℃の範囲である。これより低いとエポキシ樹脂組成物としての耐熱性の低下を招き、これより高いと粘度上昇により作業性の低下を招く。

【0020】本発明のエポキシ樹脂組成物に使用する(B)硬化剤は、特に制限はなく、公知のエポキシ樹脂硬化剤を使用することができるが、好ましくは多価フェノール性化合物である。多価フェノール性化合物としては、エポキシ樹脂硬化剤として公知のものを使用できる他、アラルキル型構造を有する多価フェノール性化合物を使用することができる。アラルキル型構造を有する多価フェノール性化合物は、アルキル置換若しくは未置換のベンゼン環、又はナフタレン環を有するフェノール性水酸基含有化合物と特定の芳香族架橋剤とを反応させることにより製造される。

【0021】(B)硬化剤の具体例としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フルオレンビスフェノール、4, 4'-ビフェノール、2, 2'-ビフェノール、ハイドロキノン、レゾルシン、カ

テコール、ナフタレンジオール類等の2価のフェノール類、あるいは、トリス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールノボラック、 α -クレゾールノボラック、ナフトールノボラック、ポリビニルフェノール等に代表される3価以上のフェノール類、更にはフェノール類、ナフトール類又はビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フルオレンビスフェノール、4, 4'-ビフェノール、2, 2'-ビフェノール、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコール、ナフタレンジオール類等の2価のフェノール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、 p -ヒドロキシベンズアルデヒド、 p -キシリレンジオール、 p -キシリレンジオールジメチルエーテル、ジビニルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン、ジメトキシメチルビフェニル類、ジビニルビフェニル、ジイソプロピルビフェニル類等の架橋剤との反応により合成される多価フェノール性化合物が挙げられる。これら硬化剤は1種又は2種以上を混合して用いることができる。

【0022】硬化剤、例えば多価フェノール性化合物の好ましい軟化点範囲は、40℃～150℃の範囲であり、より好ましくは50℃～120℃の範囲である。これより低いとエポキシ樹脂組成物としての耐熱性の低下を招き、これより高いと粘度上昇により作業性の低下を招く。

【0023】多価フェノール性化合物を得るために使用される特定の芳香族架橋剤としては、ベンゼン骨格を有するものとビフェニル骨格を有するものがある。ベンゼン骨格を有するものとしては、 o -体、 m -体、 p -体のいずれでもよいが、好ましくは、 m -体、 p -体である。具体的には、 p -キシリレンジオール、 α , α' -ジメトキシ- p -キシレン、 α , α' -ジエトキシ- p -キシレン、 α , α' -ジイソプロポキシ- p -キシレン、 α , α' -ジブトキシ- p -キシレン、 m -キシリレンジオール、 α , α' -ジメトキシ- m -キシレン、 α , α' -ジエトキシ- m -キシレン、 α , α' -ジイソプロポキシ- m -キシレン、 α , α' -ジブトキシ- m -キシレン、1, 4-ジ(2-ヒドロキシ-2-エチル)ベンゼン、1, 4-ジ(2-メトキシ-2-エチル)ベンゼン、1, 4-ジ(2-エトキシ-2-エチル)ベンゼン、1, 4-ジ(2-イソプロポキシ-2-エチル)ベンゼン、1, 4-ジ(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ベンゼン、1, 4-ジ(2-メトキシ-2-プロピル)ベンゼン、1, 4-ジ(2-エトキシ-2-プロピル)ベンゼン、1, 4-ジ(2-イソプロポキシ-2-プロピル)ベンゼン、1, 3-ジ(2-ヒドロキシ-2-エチル)ベンゼン、1, 3-ジ(2-メトキシ-2-エチル)ベンゼン、1, 3-ジ(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ベンゼン、1, 3-ジ(2-メトキシ-2-プロピル)ベンゼン、1, 2-ジビニルベンゼ

10

20

30

40

50

ン、1, 3-ジビニルベンゼン、1, 4-ジビニルベンゼン、1, 2-ジ(2-プロペニル)ベンゼン、1, 3-ジ(2-プロペニル)ベンゼン、1, 4-ジ(2-プロペニル)ベンゼン等が挙げられる。

【0024】また、ビフェニル骨格を有するものとしては、4, 4'-ジヒドロキシメチルビフェニル、2, 4'-ジヒドロキシメチルビフェニル、2, 2'-ジヒドロキシメチルビフェニル、4, 4'-ジメトキシメチルビフェニル、2, 4'-ジメトキシメチルビフェニル、2, 2'-ジメトキシメチルビフェニル、4, 4'-ジイソプロポキシメチルビフェニル、2, 4'-ジイソプロポキシメチルビフェニル、2, 2'-ジイソプロポキシメチルビフェニル、4, 4'-ジブトキシメチルビフェニル、2, 4'-ジブトキシメチルビフェニル、2, 2'-ジブトキシメチルビフェニル、4, 4'-ジ(2-ヒドロキシ-2-エチル)ビフェニル、4, 4'-ジ(2-メトキシ-2-エチル)ビフェニル、4, 4'-ジ(2-エトキシ-2-エチル)ビフェニル、4, 4'-ジ(2-イソプロポキシ-2-エチル)ビフェニル、4, 4'-ジ(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ビフェニル、4, 4'-ジ(2-メトキシ-2-プロピル)ビフェニル、4, 4'-ジ(2-エトキシ-2-プロピル)ビフェニル、4, 4'-ジ(2-イソプロポキシ-2-プロピル)ビフェニル、2, 4'-ジ(2-ヒドロキシ-2-エチル)ビフェニル、2, 4'-ジ(2-メトキシ-2-エチル)ビフェニル、2, 4'-ジ(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ビフェニル、2, 4'-ジ(2-メトキシ-2-プロピル)ビフェニル、2, 2'-ジビニルビフェニル、4, 4'-ジビニルビフェニル、2, 4'-ジ(2-プロペニル)ビフェニル、2, 2'-ジ(2-プロペニル)ビフェニル、4, 4'-ジ(2-プロペニル)ビフェニル等が挙げられる。メチロール基等の官能基のビフェニルに対する置換位置は、4, 4'-一位、2, 4'-一位、2, 2'-一位のいずれでもよいが、縮合剤として望ましい化合物は4, 4'-一位であり、全架橋剤中に4, 4'-一位が50wt%以上含まれたものが特に好ましい。これより少ないと合成された樹脂を硬化させる際の硬化速度が低下したり、得られた硬化物が脆くなる等の欠点がある。

【0025】本発明のエポキシ樹脂組成物は、(A)エポキシ樹脂、(B)硬化剤及び本難燃剤を公知の方法で混合することにより得られる。本難燃剤は、エポキシ樹脂組成物を製造する際、組成物配合時にそのまま加えるか、又はエポキシ樹脂、硬化剤等の配合物の一部にあらかじめ溶融混合しておき、溶融混合物の形で組成物配合時に加える方法で使用される。但し、より難燃性を中心とする諸特性を向上させるには、本難燃剤のエポキシ樹脂組成物中での分散度が高い方が望ましいので、エポキシ樹脂、硬化剤等の配合物の一部にあらかじめ溶融混合

しておき、溶融混合物の形で組成物配合時に加える方法が望ましい。

【0026】本発明の樹脂組成物には、その用途に応じて上記成分のほか、硬化促進剤、無機充填材、改質剤、その他の添加剤を配合することができる。

【0027】硬化促進剤としては公知のものを用いることができる。例を挙げれば、アミン類、イミダゾール類、有機ホスフィン類、ルイス酸等があり、具体的には、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールなどの三級アミン、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾールなどのイミダゾール類、トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、フェニルホスフィンなどの有機ホスフィン類、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウム・エチルトリフェニルボレート、テトラブチルホスホニウム・テトラブチルボレートなどのテトラ置換ホスホニウム・テトラ置換ボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾール・テトラフェニルボレート、N-メチルモルホリン・テトラフェニルボレートなどのテトラフェニルボロン塩などがある。添加量としては、通常、エポキシ樹脂100重量部に対して、0.2~10重量部の範囲である。

【0028】無機充填剤としては、シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、ジルコニア、フォステライト、ステアタイト、スピネル、ムライト、チタニアなどの粉体、又はこれらを球形化したビーズなどが挙げられ、これらを単独でもしくは2種類以上併用して用いることができる。

【0029】本発明の目的の1つに、表面実装型の半導体素子等の電子部品封止用途があるが、その場合には無機充填材を高含有量含有させることが望ましい。無機充填材の高充填化の観点からは、球状の溶融シリカが好適に使用される。通常、シリカは、数種類の粒径分布を持ったものを組み合わせて使用される。組み合わせるシリカの平均粒径は、0.5ミクロン~100ミクロンの範囲である。無機充填材の配合量としては70wt%以上が好ましく、更に好ましくは80wt%以上である。これより少ないと、難燃性、および半田リフロー性の向上効果が小さい。

【0030】また、本発明の樹脂組成物には、成形時の流動性改良およびリードフレーム、銅箔等との密着性向上の観点より、熱可塑性のオリゴマー類を添加することができる。熱可塑性のオリゴマー類としては、C5系およびC9系の石油樹脂、スチレン樹脂、インデン樹脂、

インデン・スチレン共重合樹脂、インデン・スチレン・フェノール共重合樹脂、インデン・クマロン共重合樹脂、インデン・ベンゾチオフェン共重合樹脂等が例示される。添加量としては、通常、エポキシ樹脂100重量部に対して、2～30重量部の範囲である。更に必要に応じて、本発明の樹脂組成物には、カルナバワックス、エステル系ワックス等の離型剤、エポキシシラン、アミノシラン、ウレイドシラン、ビニルシラン、アルキルシラン、有機チタネート、アルミニウムアルコレート等のカップリング剤、カーボンブラック等の着色剤、シリコンオイル等の低応力化剤、高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩等の滑剤等を配合できる。

【0031】以上のような原材料を、一般的には、所定の配合量の原材料をミキサー等によって十分混合した後、ミキシングロール、押し出し機などによって混練し、冷却、粉碎することによって、成形材料を調製することができる。本発明で得られる成形材料を用いて、電子部品を封止するための方法としては、低压トランスファ成形法が最も一般的であるが、射出成形法、圧縮成形法によっても可能である。

【0032】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。各種物性の測定条件は次のとおりである。

【0033】(軟化点) 軟化点は、環球法により測定した値であり、融点は毛細管を用いる方法により測定した値である。

(残炭率) 残炭率は、セイコー電子工業社製、示差熱重量同時測定装置TG/DTA220により測定した値である。すなわち、試料10mgを200ml/minで窒素ガスを流した雰囲気中において、10℃/minの昇温速度で常温から700℃まで加熱したときに残る炭素質の残留物質量の初期質量に対する割合を残炭率と定義した。

【0034】(芳香族指数) 芳香族指数(fa)は、日本電子社製JNM-GX400を用い、NNE法に基づくNMR(¹³C-核磁気共鳴スペクトル)により測定した値である。すなわち、試料125mgをクロロホルム-d₁(CDC13)0.5mlに溶解させ、常磁性緩和試薬クロム(III)アセチルアセトネート6mgを添加して測定用試料とし、観測周波数100MHz、パルス幅45°、パルス待ち時間2秒の条件により測定した。得られたスペクトルについては、110～160ppmの範囲を芳香族炭素、10～60ppmの範囲を非芳香族炭素として帰属させ、その積分値よりそれぞれの炭素分率を求めた。得られた炭素分率から求めた全炭素に対する芳香族炭素の比率をもって芳香族指数(fa)とした。

【0035】(難燃性) 難燃性は、厚さ1/16インチの試験片を成形し、UL94V-0規格によって評価した。合格とはUL94V-0規格に対して合格というこ

とを示す。また定量的にはn=5の試験での合計フレーミング時間を指標として示した。

(熱時硬度) 熱時硬度は175℃にて90秒成形を行った試験片を、バーコル硬度計にて測定を行った。

(ガラス転移点) ガラス転移点は、熱機械測定装置により、昇温速度10℃/分の条件で求めた。

(吸水率) 吸水率は、本エポキシ樹脂組成物を用いて50mmφ×3mmの円盤を成形し、ポストキュア後85℃、85%RHの条件で100時間吸湿させたときのものである。

(クラック発生率) クラック発生率は、QFP-80pin(14×20×2.5mm)を成形し、ポストキュア後、吸水率と同条件の85℃、85%RHの条件で所定の時間吸湿後、260℃の半田浴に10秒間浸漬させた後、パッケージの状態を観察し求めた。

【0036】実施例1～6および比較例1～4

難燃剤として種々の芳香族系物質を使用し、エポキシ樹脂組成物に添加することにより、難燃性を付与し、なおかつ速硬化性、流動性等の成形性に優れ、かつ機械的強度、耐熱性、低吸湿性、半田リフロー性等に優れた硬化物を得ることを試みたものである。今回の評価において、これらの難燃剤、すなわち多環芳香族系物質の含有率は、エポキシ樹脂100重量部に対して、10重量部とした。実施例および比較例に用いた難燃剤(A1～A8)の製法又は由来を次に示す。なお、A1～A5は本難燃剤に該当し、A6～A8は本難燃剤に該当しない。

【0037】A1: コールタール軟ピッチであり、石炭を乾留して得られるコールタールを300～370℃で蒸留したときの残さ。

A2: A1からキノリン不溶分を除去したものを、更に減圧蒸留(330～350℃、10000～30000Pa)したときの残さ。

A3: A1を減圧蒸留(360～390℃、9000～15000Pa)したときの残さ。

A4: アントラセン系オリゴマー。

アントラセン88g(0.495モル)、p-キシレングリコール27.3g(0.198モル)、触媒としてp-トルエンスルホン酸4.6gを仕込み、窒素気流下、180℃に加熱後、攪拌しながら3時間反応させ、生成した水6.5gを回収した。降温後、希釈溶媒としてクロロベンゼンを添加、水洗により触媒を除去後、溶媒のクロロベンゼンを減圧留去して、アントラセン系オリゴマー38gを得た。

A5: ピレン系オリゴマー。

ピレン100g(0.495モル)、p-キシレングリコール27.3g(0.198モル)、触媒としてp-トルエンスルホン酸5.1gを仕込み、窒素気流下、180℃に加熱後、攪拌しながら3時間反応させ、生成した水6gを回収した。降温後、希釈溶媒としてクロロベンゼンを添加、水洗により触媒を除去後、溶媒のクロロ

ベンゼンを減圧留去して、ピレン系オリゴマー40gを得た。

A6：石油の流動接触分解油の重質成分であるデカント油。

* A7：市販のナフタレン。

A8：市販のアントラセン。

【0038】これらの基本特性を表1に示す。

* 【表1】

| 難燃剤 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | A6 | A7 | A8 |
|----------|------|------|------|------|------|------|------------------|-------------------|
| 軟化点(°C) | 31 | 82 | 96 | 84 | 87 | 15 | 80 ^{*1} | 216 ^{*1} |
| 残炭率(wt%) | 17.6 | 25.7 | 39.3 | 15.8 | 17.2 | 4.8 | 0 | 0 |
| f a | 0.92 | 0.94 | 0.95 | 0.94 | 0.95 | 0.67 | 1 | 1 |

*1:融点

【0039】電子部品等の用途でのエポキシ樹脂組成物としての、難燃性を初めとする特性を評価するために、電子部品封止材料用エポキシ樹脂組成物を作り、この評価を行った。配合条件及び評価条件は次のとおり。

【0040】エポキシ樹脂成分として、 α -クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ樹脂A：日本化薬製、EOCN-1020-65；エポキシ当量 200、加水分解性塩素 400ppm、軟化点 65°C）を用い、硬化剤としてフェノールノボラック（硬化剤A：群栄化学製、PSM-4261；OH当量103、軟化点 80°C）、又は1-ナフトールアララルキル型樹脂（硬化剤B：新日鐵化学製、SN-485；OH当量210、軟化点 85°C）を用いた。更に、充填剤として球状シリカ（平均粒径 18 μ m）、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン、着色剤としてカーボンブラック、離型剤としてカルナバワックス、および表1に示す難燃剤を※

10※それぞれ用い、混練し、エポキシ樹脂組成物を得た。配合割合は、エポキシ樹脂A及び硬化剤A又はBの配合量を表2のとおりとした他は、球状シリカ800部、硬化促進剤1・2部、カーボンブラック5部、カルナバワックス3部の一定とした。なお、硬化剤成分は、エポキシ樹脂成分と当量が等しくなる部数で配合した。また、このときのシリカ含有率は83wt%である。主要成分の配合割合を表2に示す。難燃剤の配合は、実施例3は混練時に粉体混合とした他は、エポキシ樹脂に熔融混合とした。このエポキシ樹脂組成物を用いて175°Cにて成形し、175°Cにて12時間ポストキュアを行い、硬化物試験片を得た後、各種物性測定に供した。物性測定結果を表3に示す。

【0041】

【表2】

| | 実施例 | | | | | | 比較例 | | | |
|---------|------|------|------|------|------|-----|------|------|------|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| エポキシ樹脂A | 93.6 | 93.6 | 93.6 | 93.6 | 93.6 | 70 | 93.6 | 93.6 | 93.6 | 99 |
| 硬化剤A | 47 | 47 | 47 | 47 | 47 | | 47 | 47 | 47 | 51 |
| 硬化剤B | | | | | | 73 | | | | |
| 難燃剤種類 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | A2 | A6 | A7 | A8 | |
| 添加量 | 9.4 | 9.4 | 9.4 | 9.4 | 9.4 | 7.0 | 9.4 | 9.4 | 9.4 | 0 |

注) 添加量の単位は重量部

【0042】

★ ★ 【表3】

| | 実施例 | | | | | | 比較例 | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| UL94V-0 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 不合格 | 不合格 | 不合格 | 不合格 |
| 合計フレイミング時間 (sec) ^{*1} | 42 | 37 | 42 | 45 | 40 | 0 | >300 ^{*2} | >300 ^{*2} | >300 ^{*2} | >300 ^{*2} |
| スライムフロー(cm) | 89.0 | 82.3 | 76.9 | 98.0 | 94.5 | 69.3 | 95.4 | 117.2 | 107.8 | 88.4 |
| ゲルタイム(秒) | 30 | 29 | 28 | 32 | 32 | 28 | 30 | 32 | 32 | 30 |
| 熱時硬度 | 78 | 78 | 80 | 73 | 74 | 73 | 77 | 73 | 72 | 79 |
| 熱膨張係数 (<T _g × 10 ⁻⁵) | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 熱膨張係数 (>T _g × 10 ⁻⁵) | 4.4 | 4.3 | 4.3 | 4.2 | 4.3 | 4.2 | 4.4 | 4.2 | 4.2 | 4.4 |
| ガラス転移点(°C) | 162 | 166 | 168 | 164 | 166 | 158 | 163 | 157 | 160 | 171 |
| 曲げ強度 (MPa) | 169 | 172 | 172 | 166 | 168 | 169 | 170 | 159 | 162 | 173 |
| 曲げ弾性率(MPa) | 20800 | 20900 | 20800 | 20600 | 20600 | 20600 | 20900 | 20600 | 20800 | 21000 |
| 吸水率(wt%) | 100h | 0.22 | 0.23 | 0.23 | 0.23 | 0.16 | 0.23 | 0.25 | 0.25 | 0.27 |
| クラック発生率 | 24h | 0/4 | 0/4 | 0/4 | 0/4 | 0/4 | 0/4 | 0/4 | 0/4 | 0/4 |
| | 48h | 2/4 | 2/4 | 3/4 | 2/4 | 3/4 | 2/4 | 3/4 | 3/4 | 4/4 |
| | 72h | 4/4 | 4/4 | 4/4 | 4/4 | 4/4 | 4/4 | 4/4 | 4/4 | 4/4 |

*1:UL94V-0規格に対する合格の基準は50秒以下

*2:すべての試験片において自消せずに炎が試験片上端まで到達

【0043】本発明の条件を満たす実施例1～6は、全て難燃性に優れるとともに、速硬化性、流動性等の成形性に優れ、かつ機械的強度、耐熱性、低吸湿性、半田リフロー性等に優れた硬化物を与えることがわかる。一

☆方、本発明で規定した条件を満たしていない比較例1～4は、実施例ほど難燃性が優れてはいない。すなわち、比較例1では、用いた難燃剤A6の、窒素気流下で700°Cまで昇温したときの残炭率およびf aが本発明の範

☆50

囲外にあるため、実施例 1 ～ 6 ほど難燃性が向上していない。比較例 2 では、用いた難燃剤 A 7 が、窒素気流下で 7 0 0 ℃まで昇温したときの残炭率が本発明の範囲外にあるため、実施例 1 ～ 6 ほど難燃性が向上していない。比較例 3 では、用いた難燃剤 A 8 が、窒素気流下で 7 0 0 ℃まで昇温したときの残炭率が本発明の範囲外にあるため、実施例 1 ～ 6 ほど難燃性が向上していない。比較例 4 では、本発明の難燃剤を全く使用していないため、実施例 1 ～ 6 ほど難燃性が向上していない。

【 0 0 4 4 】

【発明の効果】本発明のエポキシ樹脂組成物は、ハロゲン系難燃剤、アンチモン化合物を含まなくとも、難燃性に優れると共に、速硬化性、流動性等の成形性に優れ、かつ機械的強度、耐熱性、低吸湿性、半田リフロー性等に優れた硬化物を与え、特に表面実装型の半導体素子等の電子部品の封止、又はプリント基板等に応用した場合、優れた難燃性と半田リフロー性を示す。

フロントページの続き

(72)発明者 中原 和彦
千葉県木更津市築地 1 番地 新日鐵化学株式会社電子材料開発センター内
(72)発明者 川野 陽一
福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜 46 番地の 80 新日鐵化学株式会社総合研究所内
(72)発明者 福田 哲生
福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜 46 番地の 80 新日鐵化学株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4J002 AE05X AG00X CD04W CD05W
CD06W EJ036 EJ046 FD010
FD13X FD130 FD156 GF00
GJ02 GQ00
4M109 AA01 BA01 CA21 EA02 EB02
EB04 EB06 EB07 EB08 EB09
EB12 EB18 EB19 EC01 EC03
EC05 EC09 EC20